

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 544. 653.2(045)

О.Б. Ільчак, асист.**С.О. Зубенко**, інж.**В.М. Ледовських**, д.х.н., проф.**АНОДНЕ ОКИСНЕННЯ СОЛЕЙ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ**

Наведено результати дослідження анодного окиснення солей карбонових кислот з метою оцінювання можливості електрохімічної регенерації відпрацьованих моторних олив. Виконано контроль зниження граничного дифузійного струму та прямі вимірювання зниження концентрації розчинів (фотометрія, потенціометрія). Показано, що в умовах перебігу реакції Кольбе спостерігається ефективне перетворення кислотних продуктів окиснення олив з високим виходом.

The resulted results on research of anode oxidation of salts of carbon acids with the purpose of estimation of possibility of electrochemical regeneration of worked motor oils. It is shown the control of decline of maximum diffusive current and direct measuring of decline of concentration of solutions (photometry, potentiometry), that in the conditions of motion of reaction Colbe there is effective transformation of acid products of oxidation of oils with a high output.

Постановка проблеми

У процесі експлуатації олив та інших вуглеводневих технологічних рідин вони піддаються небажаним перетворенням, насамперед окисненню під дією атмосферного кисню.

Утворення карбонових кислот як кінцевого продукту окиснення призводить до погіршення якості продукту.

Так, за умови експлуатації трансформаторних олив, їх вибраковуюють, якщо значення кислотного числа становить 0,6 мг КОН на 1 г оливи, тоді як кислотне число для свіжого масла має становити 0,05 мг КОН на 1 г [1].

Ці значення кислотного числа можна виразити у концентрації органічної кислоти як 0,0107 моль/кг та 0,00089 моль/кг відповідно.

Органічні кислоти підвищують корозійну активність середовища та його в'язкість, змінюється теплопровідність, і погіршуються антифрикційні властивості [2; 3].

Основні методи очищення олив

Метод відстоювання олив полягає в осадженні твердих частинок на дно та відшаруванні води від оливи. Його перевага – дешевизна та простота апаратурного оформлення, а недоліки – надто мала швидкість та недостатня глибина очищення олив.

Метод сепарації (видалення осаду та води з олив під дією відцентрових сил) дає змогу добре відділяти осад та залишки води від олив, однак він не стосується інших речовин, наявних у відпрацьованих оливах.

Метод фільтрації включає розділення суспензії на вологу та залишок на фільтрувальній перегородці під дією надлишкового тиску, але йому також притаманні зазначені недоліки.

Відгін палива паливної фракції з відпрацьованої оливи застосовується з метою отримання у залишку оливи без паливної фракції. Ці методи покращують деякі показники олив, такі, як температура спалаху та в'язкість, однак не стосуються інших властивостей, тому не є достатнім способом очищення.

Для видалення водорозчинних низькомолекулярних кислот і мила використовують промивання відпрацьованої оливи водою з наступним розділенням рідин сепарацією. У разі їх глибокого старіння цей метод малоефективний, і його застосовують як один із етапів при лужному очищенні олив.

Метод коагуляції ґрунтується на явищі злипання й укрупнення частинок колоїдної системи з утворенням рихлих агрегатів. Його застосовують для поліпшення процесу фільтрування олив, а також для видалення з відпрацьованих олив продуктів окиснення. Однак цей метод потребує підбору ефективних коагулюючих агентів.

Застосування адсорбентів у процесах регенерації олив ґрунтується на їх властивості утримувати на своїй поверхні значну кількість асфальтосмолистих речовин, кислотних сполук, ефірів та інших продуктів старіння. Метод регенерації олив досить ефективний, однак потребує попереднього виділення води та механічних домішок, а також фільтрації після очищення.

Сірчаноокисле очищення включає видалення з відпрацьованих олив з високим ступенем старіння асфальтосмолистих речовин, оксиген- і сірковмісних сполук та інших небажаних домішок під дією концентрованої сірчаної кислоти. Недоліком сірчаноокислого очищення є значна кількість кислих відходів, які важко утилізувати. Лужне очищення ґрунтується на додаванні каустичної соди, кальцинованої соди і тринатрія фосфату. При цьому луг взаємодіє з нафтовими кислотами, фенолами, дикарбоновими й оксикарбоновими кислотами, що містяться у відпрацьованих оливах. Недоліком лужного очищення є значна кількість відходів процесу [4].

Більшість з наведених методів в одних випадках призводить до утворення нових відходів, які в свою чергу потребують утилізації. Інші методи не можуть бути застосовані самостійно для приготування готової масляної основи для виготовлення товарних олив.

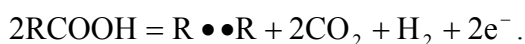
Процес електролізу для проведення регенерації окиснених олив полягає у накладанні високої різниці потенціалів на відпрацьовані оливи [5]. При цьому відбувається покращення деяких характеристик, насамперед, кислотного числа та в'язкості. Деякі дослідження процесів наведено у роботі [6].

Разом з тим немає інформації щодо кінетики і механізмів перебігу реакцій, не можна також вважати обґрунтованими вибрані параметри електролізу сировини.

Мета – дослідження й обґрунтування можливостей застосування електрохімічного методу для глибокого анодного окиснення кисневмісних продуктів деградації олив назад у вуглеводні.

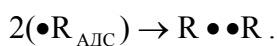
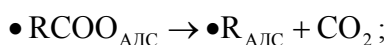
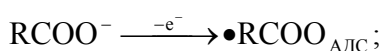
Синтез Кольбе

Карбонові кислоти окиснюються до вуглеводнів з виділенням CO_2 [7–9]:



Відносно механізму перебігу реакції Кольбе єдиної точки зору немає.

Найбільш вірогідно, процес відбувається за електрохімічним механізмом окиснення аніонів, що можна описати рівняннями:



Експериментальна частина

Для визначення можливості застосування реакції Кольбе для регенерації відпрацьованих олив було досліджено поляризаційні анодні криві та електролізні процеси у водних розчинах солі карбонової кислоти при контрольованому потенціалі на платинових анодах з використанням установи, схему якої зображено на рис. 1.

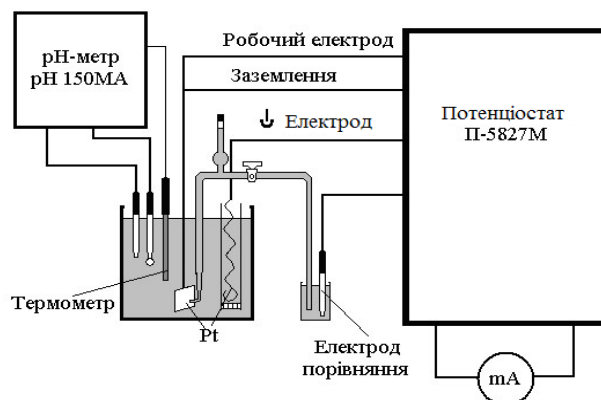
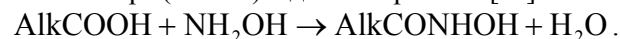


Рис. 1. Схема установки для проведення електролізу розчинів солей карбонових кислот на платиновому аноді

Для кількісного визначення зменшення концентрації карбонової кислоти у процесі електролізу було застосовано фотометричний та потенціометричний методи.

Фотометричний метод

Аліфатичні карбонові кислоти можна безпосередньо переводити в гідроксамові кислоти у присутності каталізатора (солі Ni) під час нагрівання [10]:



Для визначення зменшення концентрації в процесі електролізу готували реактиви.

Реактив 1. Розчиняли 6,95 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ та 2,38 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у 30 мл дистильованої води, додавали 12,5 мл діоксану. Отриманий розчин доводили до pH 6,3 за допомогою сухого NaOH чи KOH, перемішуючи за допомогою магнітної мішалки. Після охолодження до 20 °С, розчин з pH 6,3 кількісно переносили в мірну колбу на 50 мл і доводили до мітки.

Реактив 2. У мірну колбу на 100 мл вносили 6,94 г $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і 2,2 мл 60-процентної HClO_4 та додавали 7 мл дистильованої води. Отриману суміш доводили до мітки метиловим спиртом.

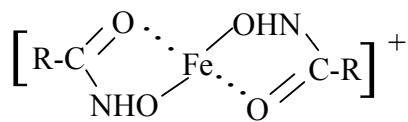
Проби для фотометричного аналізу готували так. Вносили 5 мл аналізованого розчину та 5 мл реактиву 1 у реакційну колбу на 50 мл. Паралельно також робили пробу з 5 мл дистильованої води та 5 мл реактиву 1 для утворення фоновому розчину.

Приєднували реакційні колби до зворотних холодильників, зробивши перед цим позначки на реакційних колбах хімічним олівцем. Кип'ятили проби 30 хв зі зворотним холодильником на гліцериновій бані, з температурою у межах 100–115 °С. Через 30 хв відокремлювали баню та через 5 хв знімали реакційні колби з установки. Обмивали краплі води, що зібралися на стінках колби, круговими рухами колби та охолоджували продукт до кімнатної температури.

До 0,5 мл отриманої рідини додавали 9 мл реактиву 2 та перемішували протягом 2 хв.

Суміш витримували протягом 2 год і переносили в кювету так, щоб утворений осад не піднімався з дна та не попадав до кювети. Після цього визначали оптичну густину утвореного продукту на фотоелектроколориметрі при 540 нм, виставляючи значення оптичної густини проби з фоновим розчином на поділку „0”.

Світлопоглинання зумовлюється утворенням у розчині комплексної сполуки гідроксамової кислоти з іоном Fe(III) [10]:



У процесі виконання зазначених операцій з використанням стандартних розчинів солі карбонової кислоти з відомими її концентраціями було отримано калібрувальну пряму, яка відображала зв'язок між оптичною густиною і молярною концентрацією визначуваної органічної кислоти.

Для розбавлених розчинів фотометрованого комплексу справедливим є закон Бугера-Ламберта-Бера, що відображено на рис. 2:

$$D = \varepsilon C b,$$

де D – оптична густина забарвленого комплексу;
 ε – коефіцієнт молекулярної екстинкції комплексу, $\text{см}^2/\text{моль}$;

C – молярна концентрація забарвленого комплексу, моль/л ;

b – товщина шару рідини у кюветі, см .

За допомогою калібрувальної прямої (рис. 2) визначали зменшення концентрації карбонової кислоти у робочому розчині в анодному просторі електролізера (рис. 3) під час електролізу при контрольному анодному потенціалі.

Про високу чутливість методу свідчить значення коефіцієнта молекулярної екстинкції, який становить $1,1 \cdot 10^3$.

Потенціометричний метод

Контроль зменшення концентрації вихідної речовини ацетату натрію виконували за допомогою рН-метричного титрування проб. Об'єм проб становив 40 мл, титрування проводили 0,02 н HCl. Будували диференційний графік залежності $\Delta \text{pH}/\Delta V$ від V_{HCl} . Обчислення концентрації розчину визначуваної солі карбонової кислоти виконували за формулою

$$C_{\text{к}} = (C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) / V_{\text{пр.}}$$

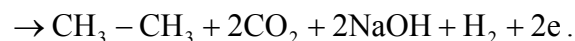
Обговорення результатів

Поляризаційну криву робочого платинового електрода в розчинах натрієвої солі карбонової кислоти з концентрацією 0,02 і 0,05 моль/л зображено на рис. 4. На кривій відчутно видно наявність граничного дифузійного струму, який свідчить про гальмування дифузії аніонів карбонової кислоти до поверхні робочого електрода. Він закономірно зменшується у разі розведення розчину.

На основі поляризаційних кривих було визначено робочий потенціал анода для проведення електролізу на позначці – 2,4 В за нормальною водневою шкалою.

Кінетику процесу електролізу водного розчину солі карбонової кислоти контролювали за величиною граничного дифузійного струму.

Під час проведення електролізу граничний дифузійний струм знижується, що свідчить про перетворення вихідної солі органічної кислоти в продукти її окиснення за реакцією Кольбе (рис. 5):



Одночасне вимірювання рН розчину біля анода показало стабільність його рН у межах 0,1.

Кінетичну криву перетворення вихідної кислоти від часу електролізу зображено на рис. 6.

Концентрація розчину закономірно знижується, а вихід знаходиться у межах 60–70 %.

Висновки

Електрохімічним, потенціометричним та фотометричним методами кінетичного контролю показано значну швидкість та глибину перебігу електроокиснення карбонових кислот у вуглеводні за реакцією Кольбе та ефективність електрохімічного методу для регенерації відпрацьованих окиснених олив.

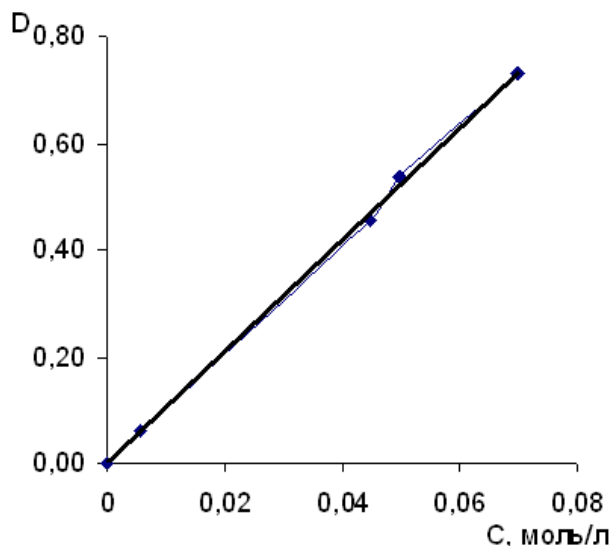


Рис. 2. Залежність оптичної густини D забарвленого комплексу від концентрації розчину ацетату натрію C

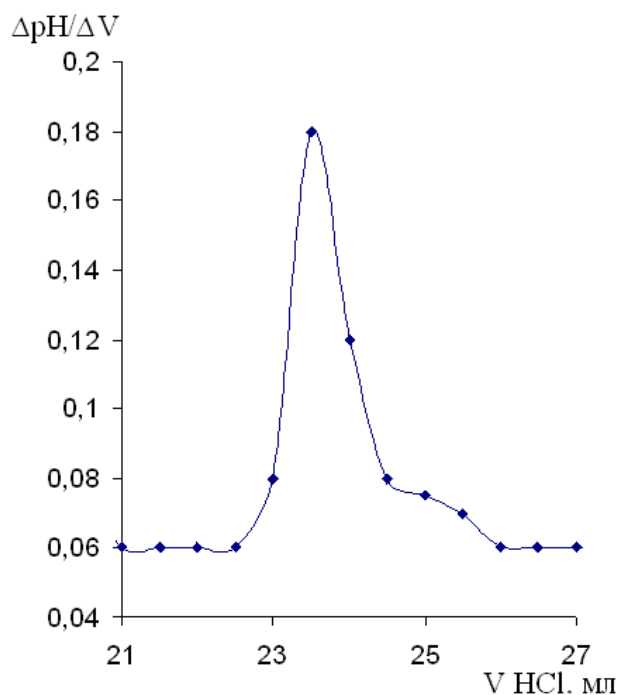


Рис. 3. Диференційна залежність $\Delta pH/\Delta V$ від об'єму 0,1н HCl титранту для проби 0,05 н CH_3COONa об'ємом 50 мл

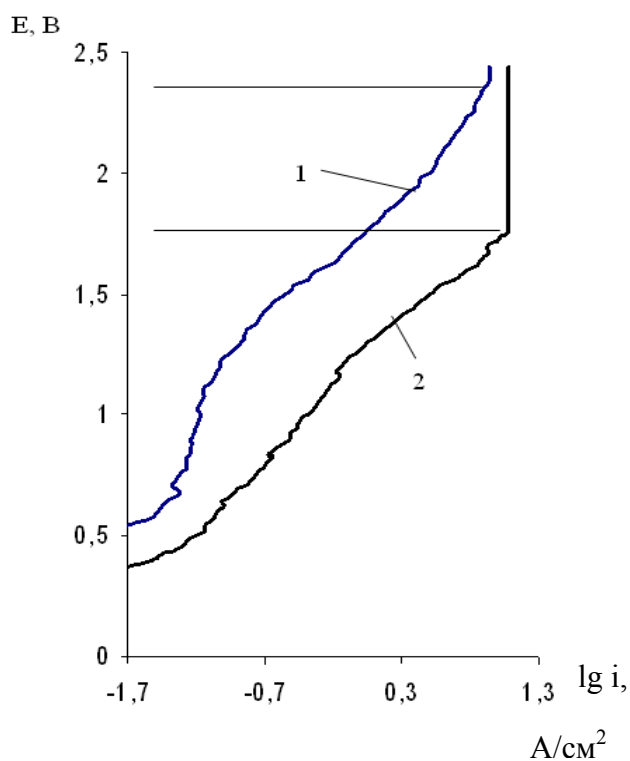


Рис. 4. Потенціостатична анодна крива платинового електрода в водному розчині ацетату натрію з концентрацією для розчину:
1 – 0,02;
2 – 0,05 моль/л

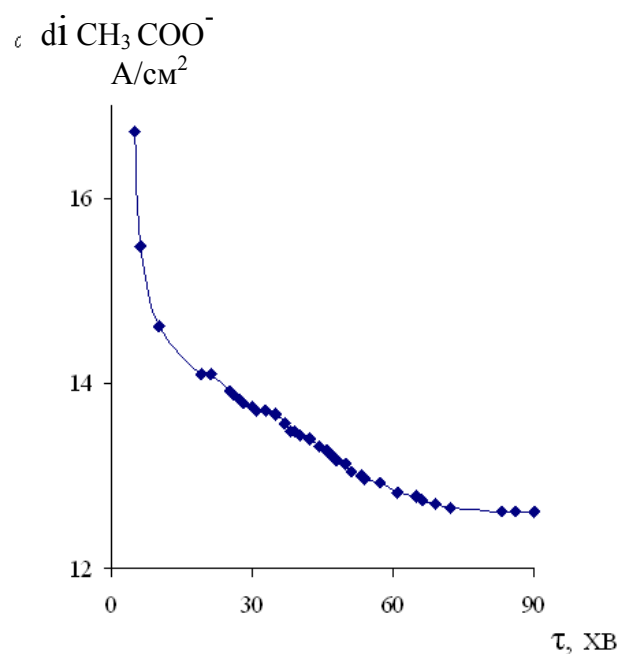


Рис. 5. Залежність густини струму від часу в процесі електролізу 0,05 моль/л розчину CH_3COONa з потенціалом анода 2,4 В відносно нормального водневого електрода

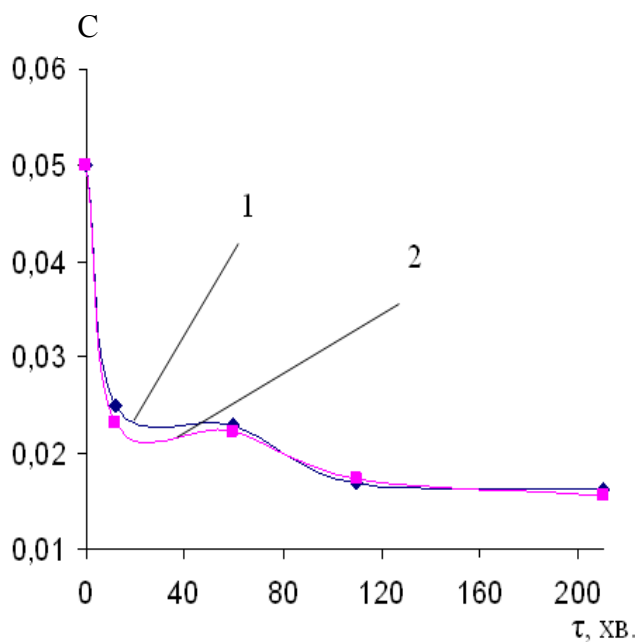


Рис. 6. Кінетична крива залежності концентрації вихідної кислоти від часу перебігу електролізу 0,05 моль/л розчин оцтової кислоти ($E_a = 2,4$ В):

1 – за потенціометричним методом;
2 – за фотометричним методом

Література

1. ГОСТ 5985-79 (СТ СЭВ 3963-83). Метод определения кислотности и кислотного числа.
2. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лаиши В.Л. Химмотология. – М.: Химия, 1986. – 368 с.
3. Регенерация отработанных масел и их повторное использование. Обзорная информация / Сост.: К.В. Рыбаков, В.П. Коваленко. – М.: Госагропром СРСР; АгроНИИТЭЦИТО, 1989.
4. Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. – М.: Химия, 1970. – 303 с.
5. Изгарышев Н.А. Электрохимия и ее техническое применение. – Л.: Науч. хим.-техн. изд. Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. – 466 с.
6. Ильчак О.Б., Ледовських В.М. Електрохімічні методи регенерації моторних олів // Матеріали 1-ї міжнар. наук.-техн. конф. "Проблеми хіммотології", 15–19 трав. 2006 р. – К. – С. 121–124.
7. Уидон Б. Электрохимическая реакция по Кольбе. // Успехи органической химии: сб. – М., 1963. – Т. 1. – 250 с.
8. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. – М.: Химия, 1974. – 479 с.
8. Топилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. – Л.: Химия, 1968. – 600 с.
9. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 360 с.

Стаття надійшла до редакції 03.04.08.